

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

EXPRESS MAIL NO. EV351235153US

Applicant : Hyeong-Gon Noh
Application No. : N/A
Filed : November 18, 2003
Title : AN ELECTROLYTE FOR A LITHIUM ION BATTERY AND A
LITHIUM ION BATTERY COMPRISING SAME

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 50808/DBP/Y35

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

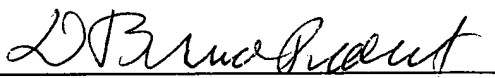
PostOffice Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
November 18, 2003

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean Patent Application No. 2002-0072475, which was filed on November 20, 2002, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By 
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam
Enclosure: Certified copy of patent application



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0072475
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 11월 20일
Date of Application NOV 20, 2002

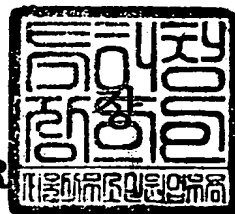
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 07 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.11.20
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	AN ELECTROLYTE FOR A LITHIUM ION BATTERY AND A LITHIUM ION BATTERY COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노형곤
【성명의 영문표기】	NOH, HYEONG GON
【주민등록번호】	660627-1000617
【우편번호】	442-724
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 롯데아파트 944동 615호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	5 면 5,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	18 항 685,000 원
【합계】	719,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

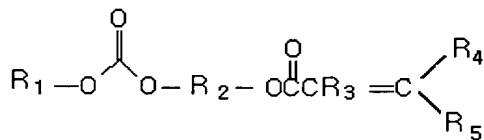


【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 유기용매의 총량에 대하여 20 내지 95 부피%의 에스테르 또는 에테르계 유기용매를 포함하는 비수성 유기용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1의 탄산에스테르 화합물 첨가제를 포함한다:

[화학식 1]



상기 식에서 R_1 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, 바람직하게는 에틸 또는 페닐기이고, R_2 는 $(CH_2)_n$ 으로 n 은 1 내지 6의 정수이고, R_3 및 R_4 는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

상기 리튬 이차 전지는 용량 특성, 수명 특성 등과 같은 전기화학적 특성과 스웰링 특성, 특히 고온 스웰링 특성이 우수하다.

【대표도】

도 1

【색인어】

리튬 이차 전지, 이중결합, 탄산에스테르, 수명특성, 고온 스웰링특성

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지{AN ELECTROLYTE FOR A LITHIUM ION BATTERY AND A LITHIUM ION BATTERY COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 각형 리튬 이차 전지의 단면도.

도 2는 실시예 4와 비교예 1의 충방전 특성을 보인 도면.

도 3은 실시예 4와 비교예 1의 수명 특성을 보인 도면.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> [산업상 이용 분야]

<5> 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상세하게는 용량 특성, 수명 특성 등과 같은 전기화학적 특성과 스웰링 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제조하기 위한 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<6> [종래 기술]

<7> 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 현재 상업화되어 사용 중인 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V대의 전지로서 3C라 일컬어지는 휴대용 전화,

노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다.

<8> 리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7 V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 0~4.2 V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성물이 요구된다. 이러한 이유로 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해액으로 사용하고 있다. 그러나 이러한 조성을 가지는 전해액은 Ni-MH 전지 또는 Ni-Cd 전지에 사용되는 수계(aqueous) 전해액에 비하여 이온전도도가 현저히 낮아 고율 충방전시 전지 특성이 저하되는 문제점이 있다.

<9> 리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름이라고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 피막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기용매들이 탄소 음극에 함께 코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 따라서 일단

SEI 피막이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 즉, 음극의 탄소는 충전 초기에 전해액과 반응하여 음극 표면에 SEI 피막과 같은 패시베이션 층(passivation layer)을 형성하여 전해액이 더 이상 분해되지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다(*J. Power Sources*, 51(1994), 79-104). 이러한 이유로 리튬 이차 전지는 초기의 충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션 층의 형성 반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.

<10> 그러나 SEI 피막 형성 반응중 카보네이트계 유기용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는 문제점이 있다(*J. Power Sources*, 72(1998), 66-70). 이러한 가스로는 비수성 유기용매와 음극 활물질의 종류에 따라 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 등이 될 수 있다. 전지 내부에 생성된 가스는 충전시 전지의 두께의 팽창을 가져온다.

<11> 또한 충전 후 고온 저장시 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의하여 패시베이션 층이 서서히 붕괴되어 노출된 음극 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 이때 계속적으로 가스가 발생하여 전지 내부의 압력이 상승하게 된다. 이러한 내압의 증가는 각형 전지와 파우치 전지가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 전지의 특정면의 중심부가 변형되는 스웰링(swelling) 현상을 유발한다. 이로 인하여 전지의 전극군내 극판간 밀착성에서 국부적인 차이점이 발생하여 전지의 성능과 안전성이 저하되고 리튬 이차 전지의 세트 장착 자체를 어렵게 하는 문제점이 있다.

<12> 액체 전해액을 이용한 리튬 이차 전지는 전해액을 구성하는 유기용매로서 저온성능을 강화시키기 위해 비점이 낮은 유기용매를 사용하고 있는데, 이 경우 저비점 유기용매에 의하여 고온의 방치 조건에서 각형 전지나 파우치가 부푸는 스웰링 현상이 발생한다. 이로 인하여 고온에서의 전지의 신뢰성 및 안전성이 저하되는 문제점이 있다.

<13> 따라서 고온 스웰링 문제를 개선할 수 있는 고비점 전해액에 대한 개발이 시급히 요청되고 있다. 이러한 고비점 전해액으로는 감마부티로락톤 등의 에스테르계 용매를 포함하는 전해액이 사용되고 있으나 이들 에스테르계 용매들을 30 내지 70% 정도로 포함하게 되면 수명 특성이 급격히 저하되어 전지에 적용할 수 없는 문제점이 있다. 고비점 전해액으로 감마부티로락톤/에틸렌 카보네이트(7/3)의 혼합액을 사용하고 음극 활물질로 보론 코팅된 메조카본 섬유(MCF)를 사용하여 고온 스웰링과 수명특성을 개선하는 방법이 제안되었다(*Journal of Electrochemical Society*, 149(1) A(9)~A12(2002)). 그러나 보론이 코팅되지 않은 일반적인 탄소재 물질을 음극 활물질로 사용하는 경우에는 전지의 수명특성이 저하되는 문제점이 그대로 남아 있어 고온 스웰링 특성과 함께 수명특성도 개선할 수 있는 전해액에 대한 개발이 시급히 요청되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

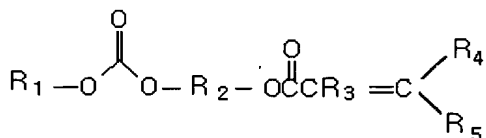
<14> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 전기화학적 특성과 스웰링 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있는 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기용매의 총량에 대하여 20 내지 95 부피%의 에스테르 또는 에테르계 유기용매를 포함하는 비수성 유기용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1의 탄산에스테르 화합물 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다:

<16> [화학식 1]

<17>



<18> 상기 식에서 R_1 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, 바람직하게는 에틸 또는 페닐기이고, R_2 는 $(CH_2)_n$ 으로 n 은 1 내지 6의 정수이고, R_3 및 R_4 는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

<19> 본 발명은 또한 양극 활물질로 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질을 포함하는 양극; 음극 활물질로 탄소재 물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 유기용매의 총량에 대하여 20 내지 95 부피%의 에스테르 또는 에테르계 유기용매를 포함하는 비수성 유기용매, 리튬염, 및 상기 화학식 1을 가지는 탄산에스테르 화합물 첨가제를 포함하는 전해질로 이루어지는 리튬 이차 전지를 제공한다.

<20> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<21> 일반적인 비수계 리튬 이차 전지(1)의 구조는 도 1에 도시된 바와 같다. 상기 전지는 리튬이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질을 양극(2) 및 음극(4)으로 사용하고 양극(2)과 음극(4) 사이에 세퍼레이터(6)를 삽입하여 이를 권취하여 전극조립체(8)를 형성한 다음 케이스(10)에 넣어 제조된다. 상기 전지의 상부는 캡 플레이트(12)와 가스켓(14)으로 밀봉한다. 상기 캡 플레이트(12)에는 전지의 과압 형성을 방지하는 안전밸브(safety vent; 16)가 설치될 수 있다. 상기 양극(2) 및 음극(4)에 각각 양극 탭(18)과 음극 탭(20)을 설치하고 절연체(22, 24)는 전지의 내부 단락을 방지하기 위하여 삽입된다. 전지를 밀봉하기 전에 전해질(26)을 주입한다. 주입된 전해질(26)은 세퍼레이터(6)에 함침된다.

- <22> 본 발명에서는 통상적인 리튬이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질을 양극 활물질로 사용하고 탄소재 물질을 음극 활물질로 사용하면서도 고비점 용매에 특정 화합물을 첨가함으로써 리튬 이차 전지의 고온 스웰링 특성과 수명특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.
- <23> 본 발명의 리튬 이차 전지의 전해질은 유기용매의 총량에 대하여 20 내지 95 부피%의 에스테르 또는 에테르계 유기용매를 포함하는 비수성 유기용매; 리튬염; 및 상기 화학식 1의 탄산에스테르 화합물 첨가제를 포함한다.
- <24> 상기 에스테르 또는 에테르계 유기용매는 고비점 용매로 90℃ 이상의 고온에서 전지의 스웰링 특성을 개선할 수 있으나 유기용매의 총량에 대하여 30 부피% 이상 사용하게 되면 전지의 표준용량과 수명이 급격히 저하되는 문제점이 있어 사용되지 못하고 있었다.
- <25> 또한 현재 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬-코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물 등이 있는데, 이중 리튬-니켈계 또는 리튬-니켈-망간계 산화물은 가격이 저렴하며, 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 스웰링 특성이 좋지 못한 단점이 있어 사용이 제한되고 있다.
- <26> 본 발명에서와 같이 고비점 유기용매에 상기 화학식 1의 탄산에스테르 화합물을 첨가하면 스웰링 특성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 표준용량과 수명 특성이 저하되는 문제점을 해결할 수 있다. 따라서 본 발명에서와 같은 전해질을 사용하면 통상의 활물질을 사용하면서도 고온 스웰링 특성과 용량, 수명 등 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다. 즉 본 발명의 전해질을 사용하면 양극 활물질로 리튬-니켈계 또는 리튬-니켈-망간계 산화

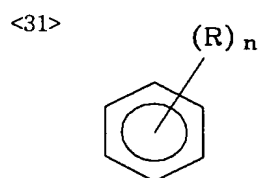
물을 양극 활물질로 사용하거나, 통상의 탄소재 물질을 음극 활물질로 사용하여도 전지 특성 저하의 문제점을 발생시키지 않는다.

<27> 상기 전해질의 유기용매 성분은 에스테르 또는 에테르계 유기용매를 전체 유기용매를 기준으로 20 내지 95 부피%, 바람직하게는 30 내지 95 부피% 포함한다. 상기 에스테르 또는 에테르계 유기용매의 양이 20 부피% 미만인 경우에는 고온 스웰링 특성 개선 효과가 미미하고 95 부피%를 초과하는 경우에는 전지 성능 저하의 문제점이 있다.

<28> 상기 에스테르계 용매의 예로는 감마부티로락톤 등이 있으며, 상기 에테르계 용매의 예로는 디부틸에테르가 있다.

<29> 본 발명의 전해질은 카보네이트계 용매 또는 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매의 혼합용매를 80 내지 5 부피%의 양으로 더 포함한다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다:

<30> [화학식 2]

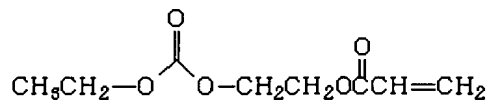


<32> 상기 식에서 R은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n은 0 내지 6, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이다.

- <33> 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로 톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있다.
- <34> 상기 유기용매에 리튬염과 상기 화학식 1의 탄산에스테르 화합물을 첨가하여 전해질을 제조한다.
- <35> 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- <36> 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합시켜 사용가능하다.
- <37> 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.
- <38> 본 발명에서 전해질 첨가제로 사용되는 상기 화학식 1의 탄산에스테르 화합물은 전해질 총량에 대하여 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 첨가량이 0.1 중량% 미만이면 수명 특성 개선 효과가 미미하고 10 중량%를 초과하는 경우에는 전지 수명 열화의 문제점이 있어 바람직하지 않다.
- <39> 상기 탄산에스테르 화합물중 하기 화학식 3 또는 4의 화합물 또는 이들의 혼합물을 전해질 첨가제로 사용하는 것이 바람직하다.

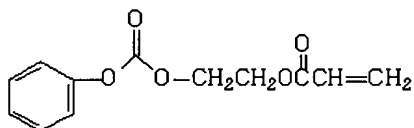
<40> [화학식 3]

<41>



<42> [화학식 4]

<43>



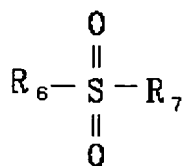
<44> 본 발명의 전해질은 상기 탄산에스테르 화합물과 함께 사용되는 제2의 첨가제로 비닐렌 카보네이트, 유기설폰계 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다.

<45> 상기 유기설폰계 화합물이 상기 탄산에스테르 화합물과 함께 사용되면 고온에서의 스웰링을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 수명 특성과 용량 특성도 우수하게 개선할 수 있다. 상기 유기설폰계 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.7 중량%이다.

<46> 본 발명에서 전해질 첨가제로 사용될 수 있는 유기설폰계 화합물은 하기 화학식 5로 나타내어진다:

<47> [화학식 5]

<48>



- <49> 상기 식에서 R_6 및 R_7 는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_4$ 의 알케닐기 또는 $C_6 \sim C_{14}$ 의 아릴기이고, 어느 하나는 반드시 알케닐기, 바람직하게는 비닐기를 포함한다.
- <50> 본 발명은 또한 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명에서 양극 및 음극에 사용되는 활물질은 종래 사용되고 있는 모든 활물질이 사용가능하다.
- <51> 즉 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극 활물질로 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물), 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질을 포함하는 양극; 음극 활물질로 탄소재 물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 상기 전해질을 포함하는 전해질로 이루어진다.
- <52> 본 발명에서 양극 활물질로 사용가능한 물질의 구체적인 예로 $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFeO_2$, V_2O_5 등과 같은 복합 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물, TiS , MoS 등 설파이드 화합물, 유기 디설파이드화합물이나 유기 폴리설파이드 화합물 등이 있다.
- <53> 상기 음극 활물질로 사용되고 있는 탄소재 물질로는 비정질 탄소, 결정질 탄소, 흑연화 탄소섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 등이 있으며, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon: 고온 소성 탄소)이 있으며, 결정질 탄소로는 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- <54> 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- <55> 본 발명의 리튬 전지는 다음과 같은 공정을 거쳐 제조될 수 있다.
- <56> 양극활물질, 바인더 및 도전제를 혼합하고, 이들을 금속호일 또는 금속망으로 이루어진 집전체에 도포하여 시트상에 성형한 것을 양극으로 사용하고, 음극 활물질, 바인더, 및 필요에 따라 도전제를 혼합하고, 이들을 금속호일 또는 금속망으로 이루어진 집전체에 도포하여 시트상에 성형한 것을 음극으로 사용한다.
- <57> 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 절연 수지로 된 세퍼레이터를 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stack)하여 전극 조립체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 본 발명의 전해질을 주입하여 전지를 조립한다. 이러한 공정을 거쳐 제조된 리튬 전지중 각형 리튬 전지의 단면도는 도 1에 도시되어 있다.
- <58> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <59> (실시예 1-10 및 비교예 1-4)
- <60> 하기 표 1에 기재된 조성비로 혼합된 유기용매에 1.15M LiPF_6 를 첨가한 다음, 전해질 첨가제로 화학식 3 또는 화학식 4의 탄산에스테르 화합물, 및 선택적으로 비닐렌 카보네이트, 비닐 설폰을 첨가하여 전해질 조성물을 제조하였다. 표 1에서 EC/EMC/PC/FB는 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/프로필렌카보네이트/플루오로벤젠을 의미한다. 표 1에

서 전해질 첨가제는 탄산에스테르 화합물, 비닐렌 카보네이트, 비닐설폰의 양은 전해질 총량을 기준으로 한 중량%이다.

<61> [표 1]

<62>

	유기용매(부피%)		탄산에스테르 화합물		비닐렌 카보네이트	비닐 설폰
	EC/EMC/PC/FB (부피비: 30/55/5/10)	감마부티로락 톤 (GBL)	화학식 3	화학식 4		
실지예 1	70	30	1	2	-	-
실지예 2	50	50	1	2	-	-
실지예 3	30	70	1	2	-	-
실지예 4	70	30	1	-	2	-
실지예 5	50	50	2	1	1	-
실지예 6	30	70	2	-	2	-
실지예 7	30	70	3	-	1	-
실지예 8	30	70	-	2	2	-
실지예 9	50	50	2	-	-	0.25
실지예 10	50	50	-	2	-	0.25
비교예 1	30	70	-	-	-	-
비교예 2	50	50	-	-	-	-
비교예 3	50	50	-	-	2	-
비교예 4	50	50	-	-	-	0.25
비교예 5	100	-	-	-	-	-

<63> 양극 활물질인 LiCoO_2 (평균입경: $10\mu\text{m}$), 도전제(수퍼 P) 및 바인더(PVDF)를 94:3:3의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일 위에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 4.9cm이고 두께가 $147\mu\text{m}$ 인 양극 극판을 제조하였다. 음극 활물질인 인조흑연(PHS), 옥살산 및 바인더(PVDF)를 89.8:0.2:10의 중량비로 NMP에 녹여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 구리 집전체에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 폭 5.1cm이고 두께가 $178\mu\text{m}$ 인 음극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판 및 음극 극판의 사이에 폴리에틸렌(PE) 다공성 필름(폭: 5.35cm, 두께: $18\mu\text{m}$)으로 만든 세퍼레이터를 삽입하고 표 1의 조성을 가지는 전해질 2.3g을 주입하여 각형의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<64> 상기 실시예 1~10 및 비교예 1 내지 4의 각형 리튬 이차 전지 전지를 90℃의 고온 챔버에서 4시간 동안 방치한 후 두께를 측정하여 초기 전지 조립 후 전지의 두께에 대한 충전 후 두께 변화를 측정하였다.

<65> [표 2]

	초기 두께	90℃ 4시간 방치 후 두께	두께 변화
실시예 1	6.01	6.25	0.24
실시예 2	6.02	6.24	0.22
실시예 3	6.00	6.31	0.31
실시예 4	6.01	6.24	0.23
실시예 5	6.02	6.28	0.26
실시예 6	6.01	6.25	0.24
실시예 7	6.02	6.24	0.22
실시예 8	6.01	6.23	0.22
실시예 9	6.00	6.17	0.17
실시예 10	6.02	6.23	0.21
비교예 1	6.00	6.54	0.54
비교예 2	6.01	6.51	0.50
비교예 3	6.02	6.52	0.50
비교예 4	6.03	6.21	0.18

<67> 상기 실시예 및 비교예의 각형 전지를 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 0.5C로 4.2V의 종지전압까지 충전한 다음 CC 조건하에서 0.2C로 2.75V의 종지전압까지 방전하여 저율에서의 충방전 특성을 평가하였다. 이중 실시예 4와 비교예 1의 충방전 그래프를 도 2에 도시하였다. 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 전해질을 사용한 실시예 4의 전지는 비교예 1에 비하여 우수한 충방전 특성을 나타내었다.

<68> 상기 실시예 및 비교예의 각형 전지를 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 1C로 4.2V의 종지전압까지 충전한 다음 CC 조건하에서 1C로 2.75V의 종지전압까지 방전하여 사이클에 따른 수명특성을 평가하였다. 이중 실시예 4와 비교예 1의 수명 특성을 도 3에 도시하였다. 도 3에서 감

마부티로락톤을 포함하고 탄산에스테르 화합물을 첨가하지 않은 전해질을 사용한 비교예 1은 수명 특성이 급격히 저하되었으나, 본 발명에 따른 전해질을 사용한 실시예 4의 수명은 우수하게 유지되었다.

【발명의 효과】

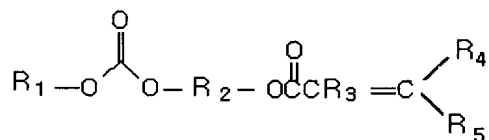
<69> 본 발명의 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지는 전기화학적 특성, 특히 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라 고온 스웰링 특성이 기존의 비수계 전해질을 사용하는 전지에 비하여 월등히 우수하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

유기용매의 총량에 대하여 20 내지 95 부피%의 에스테르 또는 에테르계 유기용매를 포함하는 비수성 유기용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1의 탄산에스테르 화합물 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1]



상기 식에서 R_1 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, R_2 는 $(CH_2)_n$ 으로 n 은 1 내지 6의 정수이고, R_3 및 R_4 는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 에스테르 또는 에테르계 유기용매의 양이 30 내지 95 부피%인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 에스테르계 용매는 감마부티로락톤이고, 상기 에테르계 용매는 디부틸 에테르인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 카보네이트계 용매, 또는 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매의 혼합용매를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

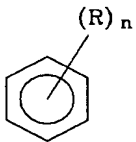
【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 6】

제4항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물인 리튬 이차 전지용 전해질.

[화학식 2]



상기 식에서 R은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n는 0 내지 6의 정수임.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 리튬 이차 전지용 전해질.

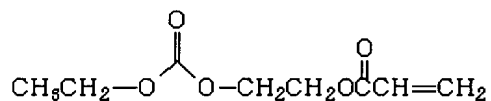
【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 리튬염은 0.6 내지 2.0M의 농도로 사용되는 리튬 전지용 전해질.

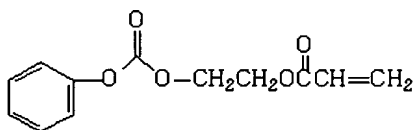
【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 탄산에스테르 화합물은 하기 화학식 3 또는 4의 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[화학식 3]



[화학식 4]



【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 전해질 첨가제의 함량은 본 발명에서 전해질 총량에 대하여 0.1 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 전해질은 전해질 첨가제로 비닐렌 카보네이트, 유기설폰계 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 비닐렌 카보네이트의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.1 내지 50 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

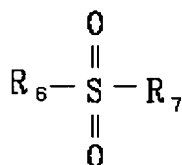
【청구항 13】

제11항에 있어서, 상기 유기설폰계 화합물의 첨가량은 전해질 총량에 대하여 0.1 내지 5 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 14】

제11항에 있어서, 상기 유기설폰계 화합물은 하기 화학식 5로 나타내어지는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 5]



상기 식에서 R₆ 및 R₇는 각각 독립적으로 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 어느 하나는 반드시 알케닐기를 포함함.

【청구항 15】

제11항에 있어서, 상기 유기설폰계 화합물은 비닐설폰인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 16】

제1항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 따른 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

【청구항 17】

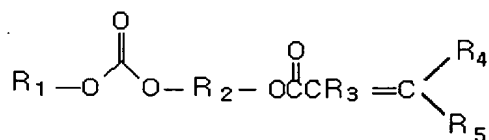
양극 활물질로 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질을 포함하는 양극;

음극 활물질로 탄소재 물질을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극 사이에 존재하는 설퍼레이터; 및

유기용매의 총량에 대하여 20 내지 95 부피%의 에스테르 또는 에테르계 유기용매를 포함하는 비수성 유기용매, 리튬염, 및 하기 화학식 1을 가지는 탄산에스테르 화합물 첨가제를 포함하는 전해질로 이루어지는 리튬 이차 전지:

[화학식 1]



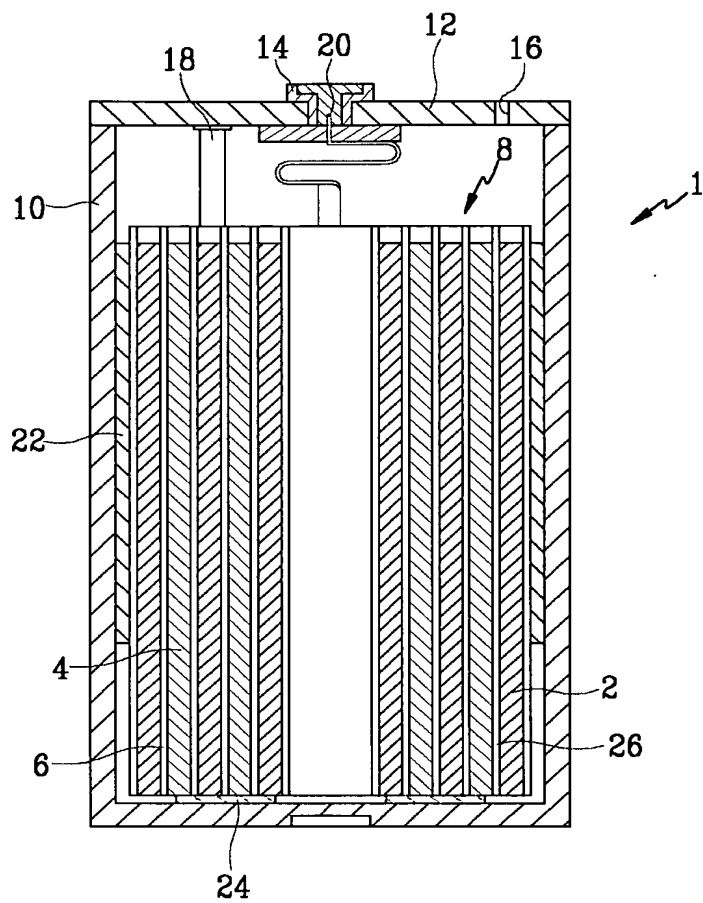
상기 식에서 R_1 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, R_2 는 $(CH_2)_n$ 으로 n 은 1 내지 6의 정수이고, R_3 및 R_4 는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임.

【청구항 18】

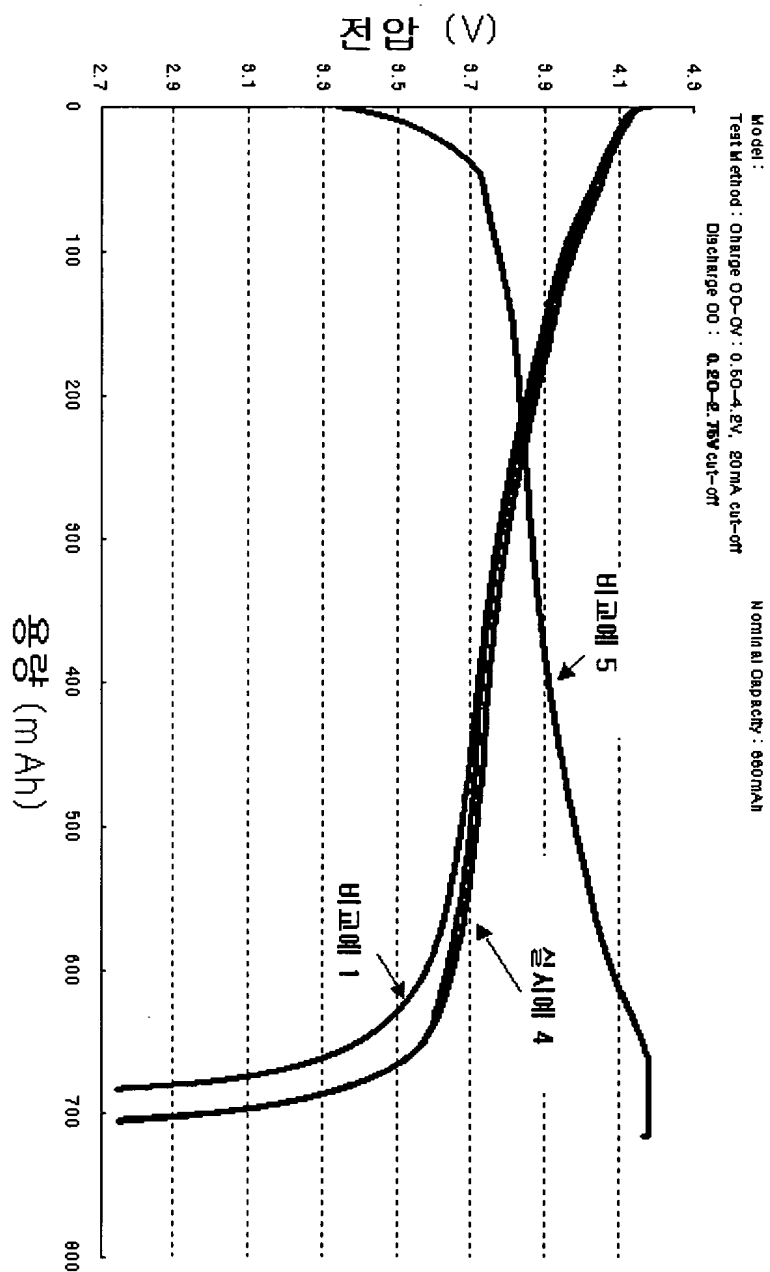
제17항에 있어서, 상기 양극은 리튬-니켈계 화합물 또는 리튬-니켈-망간계 화합물인 리튬 이차 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

